

**DEL CHERMES
MINERALE E DI
LUI
COMPONENTI,
SUA DIVERSITÀ...**

Antonio Porati



DEL CHERMES MINERALE

E DI LUI COMPONENTI,

SUA DIVERSITA' DAI SOLFI DORATI D'ANTIMONIO,
DILIGENZE DA ESSERE USATE PER FARLO
SENZA MESCOLANZA DEI SUDDETTI

MEMORIA .

*Letta nella r. scuola speciale di chimica-farmaceutica
in Milano, nel giugno 1816*

DAL

PROFESSORE ANTONIO PORATI,



MILANO

PRESSO GIUSEPPE MASPERO

in Santa Margherita n.º 1137.

1816.

IMPRESSO PER G. PIROTTA IN MILANO.

DEL CHERMES MINERALE

(*Protossido d'antimonio idrosolfurato ,
alcalinulo , carbonato*).

L'antimonio fra i metalli è uno di quelli su de' quali la chimica medicinale ha maggiormente moltiplicate le sue operazioni, e variate le preparazioni per uso della medicina.

Lemery ha fatto di esse il soggetto di un lungo trattato, che poi fu pubblicato distintamente dal suo *Corso di chimica*, e lo ha presentato alla *Accademia reale delle scienze* quando nell'anno 1699 fu ricevuto fra i socii della stessa accademia.

Delle moltissime preparazioni antimoniali però, che facevano in passato parte della materia medica, di poche in presente si è conservato l'uso; di una di esse, in vece di essere scemata la riputazione, si è anzi aumentato il credito. Questa è il così detto, con nome antico, *Chermes minerale* per motivo del suo colore chermesino; nome che tuttora è conservato nelle ordinazioni mediche.

Di questa preparazione ho già parlato diffusamente nelle mie *Istituzioni di chimica farmaceutica*, e nella *Chimica applicata alla farmacia*; ma ciò nulla ostante restano altre osservazioni da essere fatte su questo oggetto riguardanti tanto la teoria della operazione, che la maniera di farla.

I chimici, cominciando poco dopo que' primi tempi ne quali la fabbricazione del chermes minerale

ha cessato di essere una operazione che, da pochi conosciuta, formava un secreto d' arte, e che fu pubblicato il metodo di frate *Simone certosino*, fino a questi ultimi a noi prossimi, si sono interessati per migliorare la maniera con cui farlo, perfezionarla, e mediante alcune variazioni stabilire un esito costante nel risultato della operazione, tanto nella quantità del prodotto, che nel colore chermesino, e virtù medicinali, perchè molte volte nulla ostante che, e nella quantità dei materiali impiegati, loro qualità e maniera di esecuzione, siasi mantenuto il tutto eguale, in alcune si ha un assai scarso prodotto, o poco colorito, quando in altre se ne ottiene uno maggiore, e di un colore maggiormente carico.

Le fatte riforme al metodo di esecuzione non produssero il desiderato esito, così che il dare un processo per ottenere costantemente il *chermes minerale dello stesso colore ed eguale natura* fu ancora in questi ultimi tempi il soggetto di un quesito per un premio proposto dalla *Società di farmacia di Parigi*, al quale fu risposto, ottenendone il premio il chimico farmacista *Cluzel*, la cui *Memoria* si trova nel tom. 63 *Annales de chimie* 1807.

Per quanto però sia il merito di questo scritto, ed interessanti siano gli esperimenti di *Cluzel*, non abbiamo ciò nulla ostante finora ottenuto di avere un metodo di esecuzione certo e costante nel suo prodotto; restano tuttora da farsi dei tentativi per arrivare alla desiderata perfezione di pratica, approfittando di quelle cognizioni di teorica che la chimica va facendo relative alla propria scienza.

Il principale difetto delle riforme state in addietro proposte, fu quello di avere confusi fra loro il

chermes minerale, ed i solfi dorati d'antimonio; anzi di avere ritenuto il chermes minerale una sola varietà fra i solfi dorati d'antimonio. La somiglianza de' fenomeni che si vedono nelle formazioni di essi; l'apparenza di uniformità nel risultato delle varie e diverse maniere dalle quali provengono i solfi dorati, hanno data occasione, che quantunque in massima la medicina consideri il chermes minerale ed i solfi dorati d'antimonio come preparazioni antimoniali distinte, perchè hanno delle proprietà medicinali distinte, ma nello stesso tempo non si ha avuto riguardo nella formazione del chermes minerale che esso risultasse mescolato con qualche solfo dorato.

Siccome questa mescolanza nelle di loro proporzioni può risultare varia, quindi ne deriva che la qualità emetica propria allo zolfo dorato, la quale non debb' esservi nel chermes minerale allorchè è puro, ora è maggiore ed ora minore secondo la accidentale quantità di solfo dorato che risulta in mescolanza col vero chermes minerale, arrivando qualche volta ad essere tanto picciola la quantità del solfo dorato in confronto della molta di chermes minerale, che questo, quantunque impuro, non sia decisamente emetico, e che si accosti alla natura del vero chermes minerale di frate *Simone* certosino.

Il nome di chermes minerale dato ad una particolare preparazione dei solfi dorati non era usato prima che *f. Simone* lo applicasse a quella particolare di cui ha egli manifestata la maniera di farla, quantunque sotto il nome generico di solfo dorato fosse già la stessa conosciuta. *Lemery* nel suo *Corso di chimica* (1), dopo avere insegnato come si fanno

(1) Edizione italiana di *Venezia* 1763 p. 247 tom. I.

i solfi dorati d'antimonio mediante precipitazione prodotta da varj acidi, conchiude nel modo seguente :
 « Questo solfo opera presso a poco come il croco
 « de' metalli del quale parleremo dopo (1). I chi-
 « mici lo hanno chiamato solfo dorato a causa del
 « colore che si rassomiglia a quello dell'oro ; ma
 « vi è della apparenza che gli antichi intendessero
 « per solfo dorato dell'antimonio, un altro solfo
 « dorato diverso da questo, perchè gli davano una
 « virtù diaforetica, e questo qui è emetico ».

Da questa esposizione di Lemery si rileva che esso non conosceva come fosse fatto questo solfo dorato non emetico. Questo forse è quello che, essendo a cognizione di pochi la sua formazione, era ai tempi di Lemery un segreto, e che anche posteriormente fu tale per molto tempo finchè fu pubblicato da frate Simone certosino col nome di *Chermes minerale*, ed *Oro de' Certosini*.

Quantunque Lemery non conoscesse il modo di fare il solfo dorato non emetico di sopra nominato, quando per fare il suo *Trattato dell'antimonio* (2) ha in tante diverse maniere variati gli sperimenti su di esso metallo, ha esso pure trovato come fare un solfo dorato d'antimonio non emetico, allora quando avendo fatto bollire il solfuro d'antimonio ridotto in polvere nel liquore di sottocarbonato di potassa, in allora chiamato *Olio di tartaro per deliquescenza*, si è generata una precipitazione spontanea, mediante il solo raffreddamento del liquore risultante dalla detta bollitura, di un solfo dorato

(1) Il croco de' metalli da Lemery è annoverato fra gli emetici decisi.

(2) *Trattato dell'antimonio*. Venezia 1763, nell'articolo 4 p. 12.

che essendo stato prescritto ad uso di medicina interna fu riconosciuto non emetico (1).

Pubblicato che fu il modo con cui frate *Simone* insegna come fare il suo chermes minerale, i chimici hanno subito rilevato non essere questo chermes minerale diverso dal solfo dorato d'antimonio quasi non emetico di *Lemery* fatto per mezzo della precipitazione spontanea cagionata dal solo raffreddamento.

(1) Di questo solfo dorato precipitato spontaneamente per mezzo del solo raffreddamento, e senza aggiunta di altro acido, *Lemery* nel citato trattato dice: „ *Ho fatto prendere ad alcuni infermi della materia rossa, o solfo dorato (che nel modo indicato si è precipitata spontaneamente) da quattro fino a dieci grani, ed ho conosciuto che in alcuni non appariva produrre alcun effetto, in altri eccitava nausea, ma senza vomito, e purgavali un poco per disotto; altri facevati vomitare leggermente* “.

Baume (*Chymie expérimentale tom. II. Paris 1774*) è di parere che tutto quello che fu detto in occasione di essere stato pubblicato il processo per fare il chermes minerale nella maniera manifestata da *f. Simone* riguardante l'origine di questa preparazione, la quale veniva attribuita a *Glaubero*, dal quale sia il secreto passato ad altri, e finalmente al detto certosino, sia stata un' invenzione per togliere a *Lemery* l'onore di esserne esso l'autore, e che veramente *f. Simone* lo abbia cavato dal *Trattato dell' antimonio di Lemery*.

Ciò posto, la mutazione di nome dato allo zolfo dorato d'antimonio che *Lemery* ha fatto mediante sola precipitazione spontanea; la sostituzione dell'alcali detto di *nitro fisso* a quello del tartaro bruciato, non sarebbero stati in tal caso che uno spediente per dare un aspetto di novità ad una preparazione che era già conosciuta.

Che quello zolfo dorato non emetico, conosciuto dagli antichi, di cui ha parlato *Lemery*, fosse lo stesso che poi ha esso ritrovato nel fare i suoi sperimenti sopra l'antimonio, lo si può con fondamento supporre, perchè entrambi hanno le stesse proprietà medicinali.

Comunque la cosa sia, è fuori di dubbio che la pubblicazione di un metodo col quale per la sola via umida, senza intermezzo di un acido manifesto, e con una precipitazione spontanea cagionata dal solo raffreddamento si fa un solfo dorato d'antimonio, appartiene a *Lemery*, da lui fatta come appare nel citato trattato.

Le differenze di metodo nell'esecuzione delle rispettive operazioni consistono che frate *Simone* vuole che sia usato il solfuro d'antimonio fatto in minuti frammenti, e *Lemery* lo ha usato in polvere; che il liquore alcalino sottocarbonato per frate *Simone* è quello chiamato in que' tempi di *nitro fisso*, e per *Lemery* quello proveniente dal tartaro bruciato, su la identità dei quali in presente non vi è alcun dubbio.

La sostituzione dell'alcali usato da *Lemery* a quello voluto da *Simone* fu comunemente adottata dai chimici posteriori, come pure di ridurre in polvere il solfuro d'antimonio, troppo costoso è l'alcali derivante dalla decomposizione del nitrato di potassa, troppo poca è la superficie del solfuro d'antimonio quando è fatto soltanto in piccioli pezzi, per ottenere che l'alcali agisca compiutamente su di esso, e tutto questo è senza pregiudizio o deterioramento delle proprietà del chermes minerale; ma siccome nulla ostante queste variazioni il prodotto della operazione molte volte è assai scarso, ed avendo i chimici osservato che dopo la precipitazione spontanea cagionata dal raffreddamento del liquore se si mette un acido nello stesso, avendo separato il chermes minerale, generarsi altro precipitato in quantità eguale ed ancora più del primo, ciò ha fatto che molti chimici anche di grido abbiano unito al metodo della precipitazione spontanea del chermes minerale quello con cui si fanno i solfi dorati di antimonio, ed in tal modo ottenere un doppio prodotto in quantità, e meno costoso.

Siccome in detto modo il preparato che ne deriva non è tanto emetico come il solfo dorato fatto dalla precipitazione stata eseguita direttamente da

un acido nudo, risultando ordinariamente un misto di chermes minerale e di solfo dorato in parti eguali, fu il difetto creduto trascurabile.

Geoffroy nel sub *Tractatus de materia medica* (1) dice: *Omnes sulphuris aurati præparationes ad duas reducuntur. Primum et vulgatio fit sulphur antimonii vel aliquo sale alcali solutum, præcipitando per acetum distillatum, vel alium liquorem acidum. Altera fit illud sulphur solutum præcipitando per se absque acido.*

Dopo avere data la descrizione del modo col quale si fa il primo, dice: *Secundum sulphur auratum, quod hodie usitatissimum est sub nomine Kermes mineralis, aut Pulveris fratris carthusiani, fit decoquendo antimonii in minuta frustula contusi lib. IV. Liquoris nitri fixi lib. I. Aquæ pluvialis lib. VIII. per horas duas. Decoctum adhuc bulliens per chartam bibulam transcoletur, et in loco remoto reponatur per 24 horas, donec pulvis croceus subsidens vasis fundum petierit, et liquor limpidus appareat. Inclinato vase, hic liquor sensim effundatur, et pulvis subsidens in charta bibula repositus, pluribus aquæ tepentis effusionibus ab omni sale spo-lietur. Tandem super exsiccatum pulverem spiritus ardens vini, bis, terve accenditur ad unc. IV, et pulvis demum rite exsiccatur, et servetur ad usum.*

Ogni operatore chimico rileva le incongruenze che si incontrano nella esecuzione letterale del processo dato da frate Simone per fare il chermes minerale, che in questo modo è circostanzialmente descritto da Geoffroy (2), e quanto con ragione si

(1) Venetiis 1756 tom. I. cap. 2 pag. 125.

(2) Baume alla pag. 461 *Chymie expérimentale* tom. 2dies

oiano interessati i chimici per riformarlo. In fatti nel *Codice di medicina* di Parigi alla pag. 268 si trova la prima riforma, mentre a quattro libbre, di once 16 cadauna, di solfuro di antimonio alle quali, secondo ha insegnato frate *Simone*, si unisce una libbra di liquore di nitro fisso, il *Codice* ordina una libbra di nitro fisso in sale e non in liquore. Più riconosciuto tuttora eccedente in quantità il solfuro d'antimonio in confronto del sale alcali in tal dose usato, si ordina nello stesso *Codice* una seconda bollitura su detto solfuro dopo la colatura della prima con l'aggiunta di altre once dodici di nitro fisso in sale.

Tanto *Baume* che *Geoffroy*, come assicura esso *Baume*, ritengono essere cosa indifferente l'usare, per fare il chermes minerale, di qualunque alcali fisso (1).

Per quanto però abbia *Geoffroy* preferito, come si è veduto, nel citato paragrafo del suo *Trattato di materia medicinale*, l'uso del chermes minerale, cioè il da esso nominato *solfo dorato d'antimonio fatto nella seconda maniera*, non fa ciò nulla ostante distinzione nell'uso pratico di essi fra il primo ed il secondo considerati come medicamenti, ed in tal modo confonde i due solfi dorati come se fra loro non vi fossero che semplici varietà nel modo di farli, e lascia in tal modo indeciso se sieno diversi nelle loro proprietà medicinali, e soggiunge parlando di essi comprendendoli insieme: *Uno verbo opera-*

che *Geoffroy* asserisce in una sua *Memoria* pubblicata nel 1736¹ qualmente avendo ripetuto esattamente il processo di f. *Simone* da once sedici di solfuro di antimonio avere ottenuto un grosso o sessanta grani di chermes minerale.

(1) *Chymie expérimentale*, tom. II, p. 463.

tionem suam exerit, prout natura vergit ad hos vel illos humores, per hæc vel illa emuntoria excernendos. In tal maniera attribuisce egli alla disposizione di chi lo prende l'essere o no emetici i solfi dorati, in qualunque maniera essi siano fatti, e non alle proprietà particolari di cadauno di essi.

Con maggiore decisione dichiara la propria opinione *Chartheusero*. Nella sua *Pharmacologia* sezione 8, insegna egli le varie maniere con le quali si fanno i solfi dorati d'antimonio, e fra queste è compresa quella con la quale si fa il *chermes minerale* di *f. Simone*; quando poi parla delle virtù medicinali dei solfi dorati, dice del *chermes minerale*: *Chermes minerale, quod in Gallia Pulvis Chartusianorum vocatur, maximis quidem laudibus a Lemery juniore ornatur, et reliquis antimonii sulphuribus impuris præfertur; ast nullum, me sentiente, prærogativam meretur.*

Lewis parimente (1) insegna le maniere con le quali si fanno i solfi dorati d'antimonio, e con esse quella della precipitazione spontanea per mezzo del solo raffreddamento della soluzione idrosolfurea alcalina dell'antimonio nella maniera di *Ligerie*, e *f. Simone* dice essere questa maniera d'invenzione di *Glaubero*, e da pochi conosciuta, e che fu pubblicata soltanto nel 1720. Quando poi viene ad indicare le virtù medicinali di questo particolare solfo dorato, ritiene non essere queste diverse da quelle degli altri solfi dorati fatti nelle altre maniere da lui indicate, giacchè in qualunque maniera siano fatti, sempre la loro qualità medicinale deriva da

(1) *Connoissance pratique des medicamens*, tom. II. p. 616,

una parte di regolo d'antimonio, di cui sono composti, reso solubile dal sale alcali per mezzo dello zolfo.

L'opinione che tutti i solfi dorati d'antimonio siano identici nelle loro virtù medicinali, compreso in essi il chermes minerale, pare che in presente ancora sia ritenuta dai compilatori della *Pharmacopœa collegii regalis medicinæ londinensis* 1809, perchè in essa è trascurato il chermes minerale, ed è soltanto compreso lo zolfo dorato comune col nome di *Sulphuretum præcipitatum antimonii*; che si fa con far bollire il solfuro d'antimonio nel liquore di potassa pura; poi nel liquore colato si mette rateatamente tanto acido solforico diluito con acqua finchè vi cagiona precipitazione di una polvere, la quale separata, lavata ed essiccata, è il *sulphuretum præcipitatum antimonii*.

L'opinione dei chimici anzidetti, e degli altri di concorde sentimento, e che non hanno difficoltà a confondere, e ritenere eguali in virtù medicinale i solfi dorati comuni ed il chermes minerale, per la quale hanno adottate delle maniere di fare il chermes minerale, da cui risulta una mescolanza del vero chermes minerale con uno dei solfi dorati d'antimonio comuni con incerte proporzioni fra di loro, è favorita dalla poca forza emetica di questi chermes minerali impuri, e misti con lo zolfo dorato come ho detto, giacchè oltre dell'essere il chermes minerale misto allo zolfo dorato emetico solamente per metà, perchè si può ritenere composto di circa parti eguali, lo stesso solfo dorato fra gli emetici antimoniali è dei meno forti. *Boerhaave* nel processo 214 degli *Elementa chimiæ* tom. II. *Operationum chemicarum*, trattando dello zolfo dorato

d'antimonio fatto nelle maniere ordinarie, dice: *Antimonii sulphur auratum, id emeticam habet sed blandam vim.* Tutto questo pertanto ha indotti chimici rinomati a trascurare la purezza del chermes minerale.

Nell'anno 1759 fu stampato all'Haja un trattato di chimica di autore anonimo col titolo: *Les secrets de la chymie et de la pharmacie moderne dévoilés.*

Fra le molte preparazioni di chimica farmaceutica delle quali in esso s'insegnano le maniere di farle, si trova anche quella per fare il chermes minerale come ha insegnato fr. Simone.

Il processo in questo trattato descritto è lo stesso che Geoffroy ha riportato nella sua opera *Tractatus de materia medica* già sopra enunciato.

Soggiunge in seguito alla pag. 284 l'autore anonimo le sue osservazioni al processo suddetto, con le quali fa riflettere:

1.^o Che per ottenere la maggiore quantità possibile di chermes minerale, conviene che il solfuro d'antimonio da essere usato sia in polvere sottile; 2.^o che il credere preferibile l'alcali del nitro agli altri alcali fissi, come pure l'abbruciare lo spirito di vino sopra il chermes già fatto, sono pregiudizii da abbandonare.

Propone in seguito la seguente più vantaggiosa maniera per fare il chermes minerale.

Si prendono quattro libbre d'antimonio (cioè il solfuro) ridotto in polvere sottile; si fanno per mezz'ora bollire nella soluzione di una libbra d'alcali fisso fatta in tre libbre di acqua (1); si feltra

(1) Per alcali fisso in quel tempo si intendeva il sotocarbone.

la decozione bollente per carta stesa sopra due o tre colatoj di terra acciò essa non abbia tempo a raffreddarsi.

Si lascia riposare il feltrato per 24 ore, poi si decanta il liquore chiaro che sta sopra di una polvere rossa che è precipitata al fondo.

Con questo liquore si fa bollire l'antimonio rimasto indiscioltto; si fa colatura e feltrazione del liquore bollente come sopra; riposo come prima; separazione per decantazione della polvere precipitata dal liquore che sopra nuota, col quale si fa ancora per la terza volta bollitura sul residuo rimasto, e colatura con feltrazione.

Si riuniscono tutte le polveri che si sono separate spontaneamente pel solo raffreddamento dalle decozioni, e si mettono sopra un feltro di carta agocciolare, tenendolo coperto con una tela. La pasta formata da essa si lascia essiccare, conservandola coperta, e stesa sopra una pietra calcare.

Merita riflesso il vedere che nel mentre tutti i chimici convengono di lavare il chermes minerale, in qualunque modo esso sia fatto, e lo stesso vuole fr. *Simone* nell'insegnare il suo metodo, questo autore trascura la lavatura, ed ordina il prosciugamento spontaneo all'ombra, e che la pasta sia stesa su di una pietra calcare.

Dalla soluzione rimasta, fatta la separazione del chermes spontaneamente precipitato per il solo raffreddamento, insegna potersi fare la precipitazione del solfo dorato d'antimonio che contiene, versando in essa dello spirito di sale comune finchè questo cagiona in essa della effervescenza e del turbamento. In questa maniera, esso asserisce, si può facilmente preparare il chermes minerale in molta quantità;

non dice però di unire ciò che è stato precipitato dall'acido muriatico al primo precipitato pel solo raffreddamento, ma prosegue ne' suoi riflessi dicendo: *Siccome in fondo il chermes minerale non è per niente diverso dal solfo dorato d'antimonio, può essere usato in suo luogo, o per parlare più esattamente, può essere sostituita questa maniera di preparare lo zolfo dorato.*

Altra osservazione conviene fare al proposto processo dell'autore anonimo. Nel mentre che i chimici comunemente, a produrre la precipitazione dei solfi dorati d'antimonio, usano di un acido in genere, e fanno scelta per lo più del solforico diluito con acqua, o dell'aceto distillato, il nostro autore, esclusi gli altri, si serve del muriatico.

Convien credere che questa scelta esclusiva degli altri sia con qualche motivo ragionevole dedotta dalla sperienza, la quale abbia ad esso mostrato, o che si ottiene maggiore quantità di solfo dorato, o che sia maggiormente colorito, o che finalmente essendo meno emetico degli altri solfi dorati precipitati con altri acidi, maggiormente si avvicini al chermes minerale.

Oscura in passato poteva essere la cagione di cotesti effetti che indussero lo scrittore a questa scelta, ma in presente, ammettendo la teoria di Davy su la natura dell'acido muriatico, diventano più verisimili i vantaggi che forse ha veduti dall'uso dell'acido muriatico per fare la precipitazione suddetta del solfo dorato.

Vuole Davy che l'acido muriatico sia la muria (1)

(1) Davy chiama *clorino* la base dell'acido muriatico, ma il prof. Brugnatelli lo nomina *murio*. Si possono ritenere come sinonimi.

acidificata dall'idrogeno, nel mentre che gli acidi usati dai chimici per fare la detta precipitazione sono basi acidificate dall'ossigeno. La formazione della materia costituente tanto il chermes minerale, che i solfi dorati, che gli dà il colore, è il risultato dell'idrogeno unito al solfo costituente un acido particolare che non contiene ossigeno; quando l'acido precipitante il solfo dorato è composto, in vece dell'ossigeno, di idrogeno, una maggiore quantità si trova di idrogeno in contatto del protossido d'antimonio nell'atto della operazione, quello cioè proveniente dalla decomposizione dell'acqua, e quello acidificante l'acido muriatico, che disciogliendo il solfo genera maggior quantità di idrogeno solforato da unirsi al protossido d'antimonio.

Le opinioni però e l'autorità dei chimici nominati non permettono che in presente, in cui la chimica con le scoperte recenti somministra cognizioni più chiare su la natura dei risultati delle sue operazioni, si abbia ulteriormente a trascurare che il chermes minerale sia puro, e senza mescolanza di solfo dorato, giacchè questi solfi dorati d'antimonio, che in apparenza sono somiglianti al chermes minerale, sono due cose distinte, conosciute tali ancora dai chimici antichi perchè hanno proprietà diverse essendo usate come medicamento, e si conoscono diverse altresì per qualità fisiche.

Nel mentre però che la decisa e conosciuta proprietà emetica dei solfi dorati d'antimonio ha ritenuti molti dei chimici dal compiere la precipitazione, dopo quella prodotta dal solo raffreddamento della bollitura del solfuro di antimonio nel lissivo degli alcali fissi sottocarbonati mediante l'uso degli acidi nudi, dalla quale maniera risulta il chermes

minerale impuro e misto, come si è detto col solfo dorato; lo scarso prodotto ed incerto in quantità di chermes minerale che si ottiene con la sola maniera proposta da fr. *Simone*, ha eccitati alcuni chimici a cercare come usando di qualche variazione nel metodo, escluso l'uso degli acidi, si potesse assicurare un esito più costante tanto nella quantità che nel colorito alla fabbricazione del chermes minerale.

Forse *Geoffroy* fu il primo che in una sua *Memoria* inserita negli *Atti della accademia delle scienze* 1735 ha proposto al detto fine di premettere alla decozione del solfuro di antimonio nella lisciva alcalina la fusione di esso solfuro misto col sale alcali sottocarbonato fisso.

Si trova il proposto metodo nella *Farmacopea di Londra* 1771 nel modo seguente (1).

Due parti d'antimonio (solfuro) ed una di alcali fisso in sale mescolati, si fondono in crociuolo. La materia stata fusa, poi diventata fredda, si polverizza, indi si fa bollire in molta acqua; si feltra la decozione bollente.

Si ripetono le decozioni sopra la stessa materia, e le feltrazioni fino a che la soluzione feltrata, per mezzo del raffreddamento, non fa più alcun deposito. Si separa indi la polvere rossa che spontaneamente è precipitata. Con questo mezzo da un'oncia di antimonio (solfuro) si ottengono sei dramme di chermes minerale.

(1) *Pharmacopée du collège royal de médecine de Londres*; traduite de l'anglois sur la seconde édition donnée avec des remarques par le docteur *H. Pemberton* professeur en médecine au collège de *Grasham*. A Paris 1771.

Pemberton comentatore della *Farmacopea di Londra*, al suddetto processo per fare il *chermes minerale* dato da *Geoffroy*, soggiunge :

Alcuni artisti si accontentano di far calcinare leggermente la mescolanza dell'antimonio e sale alcalino. In questo modo il chermes che si ottiene maggiormente si avvicina a quello fatto per mezzo della sola decozione. Quello ottenuto previa la fusione è maggiormente emetico. Le parti di questo ultimo sono meno sottili e meno dolci al tatto, nella qual cosa conviene ancora lo stesso Geoffroy. Nulla ostante questa diversità e modo di operare come medicamento, il chermes preparato per mezzo della fusione, è quello che più comunemente si trova presso degli speciali che lo vendono a basso prezzo, perchè loro costa poco, ma nello stesso tempo in vece di un rimedio del quale non si vogliono che gli effetti dolci, si vedono prodotti dei contrari, che poi sovente sono attribuiti ad altre cagioni, e non alla cattiva preparazione.

Questi riflessi di *Pemberton* su la natura del *chermes minerale* stato fatto previa la fusione, non possono derivare che dalle osservazioni di fatto su l'uso medico di esso, non sopra chimiche teoriche congetture.

Già si sapeva che i solfi dorati sono emetici, perchè ciò fu sempre dal fatto confermato; per conseguenza non si potrà mettere in controversia che alcun poco emetico abbia da essere il *chermes minerale* allora quando contiene dello zolfo dorato che sia stato in esso introdotto quando la precipitazione spontanea fu proseguita dall'altra cagionata da uno degli acidi con cui si fanno i solfi dorati; e qualunque questo *chermes* impuro sia meno emetico

dei solfi dorati semplici, non può però ciò nulla ostante essere paragonato e sostituito al chermes minerale puro.

Quello finalmente, il quale quantunque fatto per mezzo della sola precipitazione spontanea, fu però premessa la fusione dei materiali destinati alla fabbricazione, avendo la sperienza dimostrato essere qualche poco emetico, convien credere che esso pure sia impuro, e che contenghi dello zolfo dorato. Il forte calore sofferto dal solfo componente il solfuro di antimonio nel tempo della fusione può avere generato dell'acido solforico che rimane nella massa. Si vedrà in seguito che questo acido produce lo zolfo dorato ancorchè si trovi combinato con l'alcali.

Per la formazione pertanto del chermes minerale puro, e corrispondente a quello che si ottiene col processo proposto da fr. *Simone*, non si deve nè compiere la precipitazione oltre della spontanea, usando degli acidi nella maniera con la quale si fanno i solfi dorati, nè premettere la fusione della mescolanza del solfuro di antimonio misto col sale alcalino fisso sottocarbonato. In quanto poi alla sostituzione dell'alcali tratto dal tartaro bruciato, stata usata da *Lemery*, a quello che si ottiene dalla decomposizione del nitrato di potassa, questa non cagiona alcun divario nel chermes minerale; sia esso fatto o con l'uno, o con l'altro, il risultato è eguale. Egualmente è lo stesso l'usare il solfuro d'antimonio piuttosto in frammenti che in polvere sottile.

Sussistono però tuttora nella esecuzione per fare il chermes minerale tanto col metodo di fr. *Simone* che di quello di *Lemery* quelle incertezze di risultato

nella quantità e nel colore del *chermes* che con essi si ottiene, le quali eccitarono i chimici a fare delle riforme ai loro processi. Il dare un processo per ottenere costantemente il *chermes minerale* dello stesso colore ed eguale natura fu il soggetto del quesito proposto, come ho già detto, dalla Società di farmacia di Parigi.

È stato finora dai chimici ritenuto essere i solfi dorati di antimonio, e fra questi il *chermes minerale*, la combinazione dell'idrogeno solforato al protossido d'antimonio. Da questa ipotesi fu da molti dedotta la conseguenza che tutte le volte che si può effettuare una tale unione, il di cui risultato sia un protossido d'antimonio colorito in rosso ora più, ora meno carico, per cagioni non conosciute, ma che in fatti sieno sempre la stessa cosa. Questa ipotesi avrebbe tutto l'aspetto di verità se il fatto delle rispettive proprietà medicinali non lo smentisse; sebbene si osserva, non sono però questi soli i costituenti i solfi dorati; altre sostanze vi concorrono non state finora considerate.

Quando l'accidente ha portato che qualche chimico abbia fatto bollire in un lissio alcalino sottocarbonato il solfuro d'antimonio, varie sostanze si sono incontrate in contatto fra loro, e si sono formati dei nuovi corpi composti. Uno fra questi, che durante il calore bollente della mistura rimaneva perfettamente sciolto, nel diventare freddo del lissio compare in forma di una materia solida, polverosa, sottile, rappresentante una fecula, con spontanea precipitazione, di colore rosso, alla quale, separata dal restante fluido, ed essiccata, fu dato il nome di *chermes* per cagione del suo colore, e di *minerale* perchè la base di esso si è ritenuta

essere il metallo antimonio. I composti dei quali questo chermes è formato, sono corpi che si sono generati nell'atto della operazione mediante il trovarsi fra loro in contatto varie sostanze o semplici, e meno composte, che prima erano sotto altra forma.

Finchè si è voluto soltanto rinnovare ciò che in confuso ha l'accidente fatto nascere, variando soltanto i modi coi quali eseguire l'operazione, senza a parte a parte osservare l'andamento di essa, sempre si sono avuti risultati incerti; ed incerti sono essi pure ancora quando non si fa variazione alla prima accidentale operazione con la quale si è fatto il chermes minerale. S'incontrano ancora in questo modo varii accidenti non preveduti che mutano il risultato, senza sapersi la cagione. Conviene dividere a parte a parte l'operazione, ed esaminare gli effetti che nascono dal contatto delle diverse sostanze che sono impiegate alla formazione del chermes.

Circa 25 parti di solfo e 75 d'antimonio metallo sono i componenti di 100 parti di solfuro d'antimonio nativo.

L'unione dell'alcali fisso di potassa o di soda che non sieno carbonati al solfo, genera un corpo composto, cioè il solfuro di potassa o di soda; questa unione si fa in due maniere, o mediante la fusione dei materiali solfo ed alcali in sale fatta dal calore, o mediante soluzione dell'alcali nell'acqua, e bollitura del solfo in questa soluzione. Una massa salina nasce nel primo caso; un liquore acquoso, nel quale sta in soluzione il solfuro, nel secondo caso, ma con delle mutazioni.

I solfuri alcalini suddetti in massa stati fatti per fusione, stando esposti all'aria assorbono l'umidità di essa, cangiano di natura, il loro colore

bruno si muta in verde, il suo odore di zolfo si cambia in quello d'idrogeno solforato. Questa mutazione proviene dalla decomposizione dell'acqua stata da loro assorbita; l'ossigeno di essa forse si unisce ad una porzione del solfo, e forma un ossido di solfo; ma di certo l'idrogeno reso libero si unisce ad altro zolfo, per cui nasce l'idrogeno solforato; più prontamente tutto questo si effettua se la massa è inumidita con acqua.

Non gli alcali puri soltanto fusi con lo zolfo diventano solfuri salini, ma ancora quando sono carbonati; l'azione del calore bastante a fondere la mescolanza delle due sostanze, decompone il carbonato, converte in gas l'acido carbonico, ed unisce l'alcali puro allo zolfo; ciò però si effettua successivamente e mediante calore continuato.

Il solfuro alcalino pertanto in contatto dell'acqua diventa idrosolfuro, cioè un corpo maggiormente composto, nel quale vi è il solfo combinato a tre diverse sostanze, all'ossigeno dell'acqua, all'idrogeno della stessa, ed al sale alcali puro. Questo corpo composto è solubile perfettamente nell'acqua.

L'idrosolfuro, per fare il quale si richiedono due operazioni, si fa in una sola, quando si fanno bollire nell'acqua lo zolfo e gli alcali nudi; in questo tempo si decompone una porzione dell'acqua, nasce il corpo quadruplo nel quale si trovano lo zolfo, l'alcali, l'ossigeno e l'idrogeno.

Gli alcali fissi non carbonati hanno la stessa disposizione a prendere unione con lo zolfo anche quando questo si trova precedentemente unito con l'antimonio nello stato di solfuro, e formare dei solfuri alcalini antimonciati. Si effettua questa unione tutte le volte che essendo in contatto il solfuro

antimoniato con l'alcali fisso privo onninamente di acido carbonico, la mescolanza è da bastante calore messa alla fusione.

La massa che risulta dalla fusione composta del doppio solfuro d'antimonio e di alcali fisso, essendo posta a bollire nell'acqua, produce, come si è detto fare il solfuro semplicemente alcalino, la decomposizione di una porzione di acqua. L'ossigeno componente di essa si unisce all'antimonio metallo, che diventa protossido, e l'idrogeno al solfo; per la quale unione si forma l'idrogeno solforato. Questo composto di solfo ed idrogeno avendo le proprietà di un acido deciso (*acido idrotionico*), unendosi al protossido d'antimonio, lo converte in una sostanza salina, ed il risultato della bollitura è una soluzione d'idrosolfuro di potassa e di antimonio, che sta permanente in questo stato di liquore, anche nella temperatura ordinaria naturale, finchè qualche nuova sostanza che si introduca in essa soluzione, non cagioni dei cambiamenti.

Quando alla soluzione dell'idrosolfuro di alcali fisso e di antimonio si uniscono alcuni degli acidi in passato conosciuti (1), si fa della effervescenza, si produce del gas idrogeno solforato che la cagiona, il quale si spande per l'aria. Non si sa se questo gas provenghi da nuova decomposizione dell'acqua di cui l'idrogeno si unisca allo zolfo, e si generi altro idrogeno solforato nello stato gassoso, o pure se unendosi l'acido all'alcali fisso, che già era

(1) Gli acidi dai chimici in passato stati usati per questa operazione sono il solforico, il muriato, l'acetico. Il muratico ossigenato, dopo le osservazioni state fatte da *Davy* su di esso, non si deve annoverare fra gli acidi; in fatti non è atto a precipitare i solfi dorati di antimonio.

unito all'acido idrotionico, l'obbliga ad abbandonarlo, e questo diventato nudo si converte in gas; il risultato certo però è un copioso svolgimento di questo gas che si spande per l'aria; e che nel sortire dal liquore produce l'effervescenza.

Il protossido di antimonio, che è una parte dell'idrosolfuro composto di alcali fisso e di antimonio, non abbandona il suo acido idrotionico, ma diventa un corpo insolubile, che compare nel fluido in forma di una polvere che sta sospesa in esso, di colore d'arancio, la quale separata ed essiccata è quel protossido d'antimonio idrosolfurato chiamato *solfio dorato di antimonio*.

Non in questo modo succede quando l'alcali fisso stato fuso col solfuro d'antimonio è in parte carbonato, come sono i sali alcalini tratti o dalla decomposizione del nitrato di potassa o del tartaro bruciato, o dalla soda, o potassa del commercio tratta dalle ceneri dei vegetali in genere.

Il calore che mette alla fusione la mescolanza, obbliga parte dell'acido carbonico a staccarsi dall'alcali, e la presenza dello zolfo lo promove maggiormente; per la quale sottrazione una parte dell'alcali diventa nudo, si combina col solfuro di antimonio, e si genera il solfuro a due basi, alcalino ed antimoniato, ma rimane tuttora nella massa porzione dell'alcali carbonato, cioè con dell'acido carbonico.

Due parti di solfuro d'antimonio in polvere, ed una di sottocarbonato alcalino in sale, furono dai chimici ritenute essere le proporzioni più adattate per ottenere, mediante bollitura da essere fatta della massa risultante dopo la fusione, una soluzione di idrosolfuro alcalino antimoniato.

In questo caso esiste nella massa, oltre quello che si trova allorchè l'alcali stato fuso col solfuro di antimonio era puro, dell'acido carbonico unito all'alcali fisso, e la soluzione fatta per mezzo della bollitura nell'acqua, la quale essendo bollente ed in tale stato filtrata, è trasparente, si turba spontaneamente diventando fredda; si forma in essa una polvere rossa più colorita di quello che siano i solfi dorati. Questa, separata ed asciugata, è quel protossido d'antimonio idrosolfurato, al quale fu dato il nome di *chermes minerale* fatto mediante previa fusione delli solfuro d'antimonio ed alcali sottocarbonato, detto per via secca.

Resta ora da osservare, se l'acido, del quale si è fatto uso per fare la precipitazione del solfo dorato d'antimonio nella maniera antica, e se l'acido carbonico che la cagiona quando si fa il *chermes minerale*, con l'apparenza di spontanea promossa dal solo raffreddamento, diventino parte costituente dei precipitati suddetti, o se siano soltanto strumenti e mezzi coi quali è tolta all'alcali fisso puro la facoltà di tenere sciolto nell'acqua l'idrosolfuro antimoniatato che si è formato. Quantunque il saperlo con precisione non sia facile, un fatto però che risulta da uno sperimento, fa supporre che l'acido veramente concorra a fare parte costituente i detti precipitati, rendendoli più o meno insolubili a seconda della qualità e natura dell'acido che si è unito.

Per fare l'idrosolfuro alcalino di solo solfo, si è veduto non essere necessaria la previa fusione dello zolfo col sale alcali; lo stesso è per fare l'idrosolfuro antimoniatato.

(Quando in una soluzione di un alcali fisso puro

si fa bollire il solfuro di antimonio in polvere, questo si scioglie nelle proporzioni corrispondenti alla capacità delle rispettive sostanze ad unirsi. La soluzione è limpida, e rimane tale ancora divenuta fredda ogniqualevolta nell'alcali non vi sia qualche acido, il quale per essere in picciola quantità sia occulto.

Se in questa soluzione si mette un acido nudo, si genera uno dei solfi dorati di antimonio; questo fenomeno però si vede effettuarsi ancora dagli acidi già combinati agli alcali.

Fu da *Glaubero* usata, per la precipitazione del solfo dorato, una soluzione di cremore di tartaro (1); ma la natura di questo sale, in cui l'acido tartarico è in eccesso, lascia il dubbio che solo l'eccesso dell'acido sia quello che cagiona la precipitazione.

Nella soluzione d'idrosolfuro d'antimonio diventata fredda, e feltrata, ho messe distintamente le soluzioni di solfato di potassa, di muriato di soda, e di nitrato di potassa perfettamente neutri: tutte hanno precipitato lo zolfo dorato nulla ostante la nessuna mutazione di forza cagionata da loro all'alcali puro che lo teneva in soluzione, per essere in questi sali neutri gli acidi già neutralizzati dai rispettivi alcali.

Se per tanto questi sali non potevano mutare la capacità degli alcali puri a tenere in soluzione il protossido idrosolfurato d'antimonio che stava già antecedentemente in soluzione, non si può attribuire

(1) Si trova questo nei commenti fatti da *Pemberton* alla *Pharmacopée du collège royal de médecine de Londres* tom. II. pag. 685.

che agli acidi componenti i detti sali neutri la cagione, per la quale il protossido d'antimonio idrosolfurato ha cangiato di natura con unirsi a cadauno di essi, e formare in tal modo un nuovo sale composto di protossido d'antimonio e dei due acidi, l'idrotionico, è di quello aggiunto che componeva il sale neutro. Questo composto è di natura per modo poco solubile, che in molta parte si separa dal fluido e compare in forma di precipitato.

Posto per tanto che i nominati sali neutri hanno potuto precipitare lo zolfo dorato per la verisimile cagione suddetta, si vede chiaramente perchè quando il lissio alcalino, nel quale si fa bollire il solfuro polverizzato di antimonio, non è formato di solo alcali, ma di un alcali sottocarbonato (1), si genera primo un idrosolfuro alcalino ed antimoniato solubile prodotto dalla porzione di alcali puro contenuto nel lissio suddetto; poi unendosi a questo l'acido carbonico del restante alcali che è pienamente carbonato, risulta il protossido di antimonio combinato nello stesso tempo a due acidi, all'idrotionico (*idrogeno solforato*), ed al carbonico, e farsi in tal modo il chermes minerale, nella maniera con la quale i sali neutri composti dagli altri acidi fanno i solfi dorati.

Premesso in tal modo che i solfi dorati ed il chermes minerale siano l'unione dei due acidi al protossido di antimonio, si vede come dalla diversità del secondo acido, che oltre dell'idrotionico si unisce al protossido suddetto, ne debbono risul-

(1) Quando l'alcali è del tutto carbonato, non si genera alcuna soluzione del solfuro di antimonio.

tare sali di diversa natura e di diversa proprietà, corrispondenti alle proprietà del detto acido.

Si vede in fatti che i solfi dorati hanno, oltre delle qualità medicinali, anche il colore meno carico di quello del chermes minerale, e fra i solfi dorati, quello precipitato dall'acido muriatico è maggiormente colorito che quello del solforico. Forse l'essere questo acido composto d'idrogeno, in vece che gli altri lo sono di ossigeno, ne può essere la cagione. Per questo maggior colore fu prescelto l'acido muriatico per terminare la precipitazione al lissio da cui era già precipitato spontaneamente col raffreddamento il chermes minerale dell'autore dei *Secreti di chimica* di sopra nominato.

Tanto il chermes minerale, che i solfi dorati sono solubili nell'acqua allorchè questa sia in sufficiente quantità; ma la loro solubilità non è eguale in tutti. La sola infusione nell'acqua distillata è sufficiente acciò si sciogla in essa una porzione di chermes; e lasciando che il chermes minerale mescolato all'acqua cada al fondo la parte non disciolta, il fluido che sta sopra, è biancastro e torbidetto; non così è del solfo dorato precipitato dall'acido solforico, l'infusione di esso nell'acqua non basta alla di lui soluzione; limpida resta l'acqua in cui fu esso mescolato dopo essersi deposto lo zolfo dorato che fu in essa stemprato; ma se si fa bollitura dell'acqua in cui vi sia stemprato dello zolfo dorato, poi si feltra la bollitura per carta, il liquore feltrato diventando freddo acquista un color torbido e biancastro.

I solfi dorati, ed il chermes minerale acciò in loro esista il colore proprio, è necessario che le proporzioni dei due acidi siano in una data quan-

tità determinata. Quando si fa la precipitazione dei solfi dorati, nel primo formarsi di essi, al protossido d'antimonio si unisce molto acido idrotionico, il quale dà al protossido un colore rosso vivace. Se dopo questa prima formazione si prosegue coll'aggiungere nella soluzione antimoniata altro dell'acido precipitante, si rinnova la precipitazione; ma il precipitato è meno colorito, maggiore è la quantità dell'acido precipitante che si unisce all'antimonio, pel quale diminuisce la porzione dell'acido idrotionico colorante, ed il precipitato secondo è meno colorito del primo, e meno ancora colorito diventa il terzo.

Da questi costanti effetti ha origine la distinzione, che dagli antichi si faceva dei diversi solfi dorati usati in medicina, che si nominavano della *prima*, della *seconda*, e *terza* precipitazione, ai quali attribuivano diversità di forza emetica.

Lo stesso succede quando nel fare il chermes minerale nel modo che sono per proporre dividendo le operazioni, si introduce una maggiore quantità di acido carbonico che superi la giusta proporzione di esso con l'acido idrotionico.

Se nella infusione fatta del chermes minerale nell'acqua, la quale risulta torbida e biancastra, oppure nella bollitura del solfo dorato, la quale felpurata calda è limpida, e diventando fredda è egualmente torbida, si mette altro acido, si eccita una precipitazione, ma di una materia polverosa bianca.

L'acido che si aggiunge obbliga l'acido idrotionico ad abbandonare il protossido d'antimonio, subentrando esso al suo luogo, ed il precipitato non è più colorito; il colore rosso deriva come si è detto dal solo acido idrotionico.

Dalle premesse osservazioni risulta che tanto i solfi dorati d'antimonio quanto i chermes minerali si debbono riguardare nel numero dei sali composti di due acidi e doppia base.

Finchè il metallo antimonio ed il solfo sono fra loro soltanto uniti, formano un solfuro insolubile nell'acqua; quando a questo solfuro, mediante fusione, si unisce dell'alcali che non contiene acido carbonico, il solfuro diventa con doppia base, cioè alcalina e metallica, ed allora esso è solubile; ma nell'atto della soluzione nell'acqua, questo solfuro doppio cangia natura; l'acqua si decompone in parte, l'ossigeno di essa si porta su del metallo, e lo rende protossido, l'idrogeno si unisce a del solfo, e nasce l'idrogeno solforato. Questo nuovo composto, cioè l'idrogeno solforato che in presente si sa essere un acido (*acido idrotionico*), si combina col protossido d'antimonio e si formano il sale *idrotionato di antimonio*, ed insieme l'*idrotionato alcalino*, i quali sono solubili entrambi nell'acqua, e tuttora permanenti in soluzione. Introdotta nella soluzione un altro acido, questo vi cagiona la mutazione che lo rende un sale quadruplo, nel quale stato la sua solubilità nell'acqua, che prima era in tutte le proporzioni, si muta in una limitata ora maggiore ed ora minore secondo la natura dell'acido che gli si è unito.

Osservati sotto questo aspetto i solfi dorati d'antimonio in genere, compreso fra questi anche i chermes minerali, facilmente si rileva la cagione del divario che i rispettivi hanno fra loro nelle virtù medicinali, e nei loro colori e quantità di prodotti risultanti dalle diverse operazioni; cadauno ha fra i suoi componenti un acido particolare e distinto.

Non erano però possibili tali osservazioni, finchè sconosciuta era l'esistenza di un acido negli alcali comuni tanto vegetale che minerale, i sottocarbonati di potassa e di soda.

Limitando ora le osservazioni al solo chermes minerale, e sul modo di formarlo, si vede che l'accidente fu quello che vi ha dato l'origine. Lemery ha fatto bollire il solfuro d'antimonio nella soluzione dell'alcali sottocarbonato tratto dal tartaro bruciato; altro chimico ha fatto bollitura dello stesso solfuro nel liquore di nitro stato fissato dal carbone acceso. Questi due alcali, diversi soltanto di nome, sono sottocarbonati; contengono ed il carbonato alcalino, e l'alcali nudo nello stesso tempo; la porzione alcalina pura si unisce al solfo ed all'antimonio, e mette in soluzione il solfuro. L'acqua decomponendosi somministra l'ossigeno al metallo per diventare protossido; l'idrogeno della stessa combinandosi allo zolfo fa nascere l'acido idrotionico; in tal modo sarebbe formata la sola combinazione del protossido d'antimonio all'idrogeno solforato e solfuro alcalino; ma trovandosi nell'alcali ancora l'acido carbonico, si unisce questo al restante, e resta formato il sale quadruplo composto di solfuro alcalino, idrogeno solforato, protossido d'antimonio ed acido carbonico.

L'esito però della operazione eseguita in tale maniera è sempre incerto e per la quantità del prodotto, e pel colore dello stesso.

I nominati corpi, che concorrono come parte costituente il chermes minerale, sono corpi composti che si formano nell'atto della operazione stessa; la loro quantità e le proporzioni che le formano hanno immediata relazione coi materiali che si impiegano,

e questi non sono sempre gli stessi anche sotto l'eguale volume, o peso.

In questi ultimi tempi si è introdotto di usare, in vece del sale sottocarbonato fatto dal nitro fissato per mezzo della accensione del carbone, o di quello tratto dal tartaro abbruciato, o dai provenienti dello stesso (*allume di feccia*, o *ceneri clavellate*), quell' altro sale che in commercio si chiama *potassa*. Questo sale che in apparenza sembra un sottocarbonato di potassa eguale ai suddetti, non lo è sempre in fatti, ommesse ancora le falsificazioni, che alcune volte per viste di guadagno si fanno nello stesso, massime col muriato di potassa risultante in Germania dalle fabbricazioni del sapone.

Dalle analisi fatte dai chimici su le diverse potasse del commercio, che si trovano descritte nei trattati di chimica, si rilevano le diversità delle proporzioni delle parti che le compongono e dei sali che accidentalmente contengono le varie dette potasse, estranei all'alcali sottocarbonato, e segnatamente nella maggiore o minore quantità dell'alcali puro che lo costituisce sottocarbonato.

Se nella potassa suddetta vi è bastante alcali puro per unirsi al solfuro, e renderlo solubile, la soluzione si effettua nella quantità corrispondente alla capacità; ma se è molto carbonata la potassa, il solfuro d'antimonio resta indisciolto. Come pure nulla ostante la quantità sufficiente d'alcali puro a dare la solubilità al solfuro, si trova nel restante alcali carbonato una quantità di acido carbonico che supera la proporzione con la quale i due acidi idrotionico e carbonico debbono stare insieme uniti al protossido d'antimonio; l'acido carbonico scaccia dal protossido d'antimonio parte dell'acido idro-

tionico, dal quale unicamente deriva il colore del chermes, ed il chermes s'impallidisce, nella stessa maniera che allora quando si precipitano i solfi dorati con gli acidi, il primo solfo dorato è molto colorito, e si scolora di mano in mano quello che si fa precipitare in seguito per l'accennato motivo.

Si è già veduto come anche i sali estranei quantunque neutri, che vi possono essere nella potassa del commercio, concorrono a far precipitare il solfo dorato.

Anche la decomposizione dell'acqua che deve effettuarsi allorchè in essa si fanno bollire del solfuro d'antimonio con l'alcali sottocarbonato, deve necessariamente essere nella quantità relativa alle quantità dell'alcali puro che ha sciolto il solfo; perciò, se da essa poco idrogeno solforato si è prodotto, perchè poco solfuro alcalino si è formato, sussistendo nel-restante alcali molto acido carbonico, questo superando la proporzione fra di sè e l'acido idrotionico necessaria a dare al protossido d'antimonio un bel colore, risulta esso pallido, perchè il carbonico, che non colorisce, supera l'idrotionico colorante.

Si ripara a queste accidentali sproporzioni dividendo le operazioni.

La prima è quella di assicurare la soluzione del solfuro di antimonio con l'alcali puro facendo bollitura di esso, premesso che sia fatto in polvere, per presentare la maggior superficie possibile di solfuro all'alcali puro.

Quantunque i chimici in presente siano di sentimento che egualmente alla formazione del chermes minerale servano gli alcali sottocarbonati di potassa, che quelli di soda, per attenermi più strettamente

al metodo di fr. *Simone*, preferisco l'alcali di potassa, ma della qualità che sia estratto dal tartaro bruciato, o dall'allume di feccia, o ceneri clavelate (1).

Si fa lissio puro dell'alcali sottocarbonato mediante metterlo in contatto della calce nella maniera consueta usata alla formazione dell'alcali caustico. Si concentra questo lissio alla gravità specifica misurata con l'areometro di B. di gradi 45.

In vaso di ferro si fa mescolanza di *once* 12 di questo lissio, ed altrettanto di solfuro di antimonio in sottil polvere; si mette la mistura alla evaporazione, sempre movendola con ispatola di ferro fino alla riduzione di una poltiglia (2).

Si fa mescolanza di circa 40 libbre di acqua comune con libbre 6 di acqua di calce. La mistura

(1) Si è fatto osservare che alla precipitazione del solfo dorato d'antimonio non solamente valgono gli acidi nudi, ma anche quando sono uniti agli alcali nello stato di sale neutro.

Le diverse potasse del commercio, anche le non falsificate, contengono del solfato e del muriato. Nel dizionario di *Klaproth* si trova la tavola delle loro proporzioni relative alla qualità delle potasse che il commercio manda dai varii paesi ove si fanno. Si veda l'articolo *Potassa*.

Così la soda comune del commercio, contiene del solfato e del muriato. Vedasi l'articolo *Soda*.

Trovandosi di questi sali nel lissio, nel quale deve poi bollire il solfuro di antimonio, conviene far conto ancora di questi sali neutri quando si fa il chermes minerale con una sola operazione. Così pure quando alla bollitura nell'acqua è stata premessa la fusione del solfuro di antimonio con la potassa o la soda sottocarbonati, nell'atto di questa fusione si sarà formato dell'acido solforico, che combinandosi nello stesso tempo all'alcali rispettivo, formerà del solfato o di potassa o di soda.

(2) In questo modo si induce nella materia il maggior calore possibile a cui può essa arrivare senza il pericolo che un maggior calore, come quello con cui la si fonde, possa generare dell'acido solforico. Fu già questa maniera rilevata da *Pemberton* nella citata farmacoepa di Londra.

si fa torbida. La si feltra per carta. In questo modo si rende pura bastantemente l'acqua comune, per le seguenti operazioni, quando non si ha per esse o l'acqua di pioggia o la distillata. Giova che l'acqua non abbia del sopracarbonato di calce.

Si mettono *libbre 30* di questa acqua sopra la poltiglia suddetta, e si fa bollitura per mezz' ora, indi colatura per mezzo di feltrazione da una tela di lino sottile e doppia, e decantazione della materia che rimane indisciolta, sopra della quale si fa bollitura con altre *10 libbre* di acqua suddetta per altra mezz' ora di tempo, e colatura come sopra essendo bollente.

Nel diventare fredde le colature, alcune volte si fa in esse ora più, ora meno una precipitazione spontanea d'idrosolfuro poco solubile di antimonio. Se l'alcali stato adoperato fu tratto dal tartaro bruciato, o dalle ceneri clavellate, questo idrosolfuro è un chermes minerale, derivante da picciola porzione di acido carbonico tuttora rimasto unito all'alcali, giacchè la calce non ha la forza di levare le ultime parti di acido carbonico che stavano unite all'alcali suddetto, e può essere lasciato nella soluzione. Se l'alcali reso puro con la calce era la potassa del commercio, vi è dubbio che questo spontaneo precipitato derivi dai sali neutri in esso contenuti. Volendo operare con la somma esattezza sarebbe da essere levato; la poca quantità però di esso fa che possa essere trascurata.

Si sciogliono in *libbre 4* acqua comune *libbre 3* di sale sottocarbonato alcalino tratto dal tartaro bruciato, o dalle ceneri clavellate, e si fa feltrazione per carta. Si dirà in seguito come si abbia a fare questo sale acciò sia bastantemente carbonato.

Nel vaso di ferro ben mondo si fanno bollire le colature del solfuro di antimonio ed alcali caustico fino alla riduzione di *libbre 6*; si versa in essa la soluzione del carbonato alcalino feltrato, e si lascia riscaldare la mistura fino al principio del bollimento tenendo coperto il vaso. Si leva subito dal fuoco, e si lascia che il tutto diventi tiepido, conservando coperto il vaso.

Si agita la mistura del chermes precipitato spontaneamente e del liquore, e si versa in vaso di vetro, o di terra vetrificato.

Si lascia il tutto per circa *15* o più giorni; poi stesa sopra di un telaio una tela di lino doppia e sottile; si feltra la detta mistura per separare dal liquore salino il chermes minerale concreto.

Si move la materia rimasta sul feltro con cucchiajo di legno, e si promove in tal modo lo sgocciolamento del liquore; poi stringendo la tela, che involge la pasta, si fa sortire quanto si può del fluido.

Quando la pasta del chermes è diventata in tal modo consistente, si stende di nuovo la tela sul telaio, e si dilata la pasta; si versano su di essa circa *tre once* di acqua distillata fredda. Sgocciolata questa, si versano altre *tre once* di acqua.

Passata che sia questa seconda lavatura, si stringe di nuovo la tela per obbligare a sortire l'acqua di essa, e renderla più che si può consistente.

Si versa di poi la pasta diventata solida in un foglio di carta sugante, e fatto di essa un involto, si rivolge in un altro foglio della suddetta carta.

Resosi questo secondo foglio bagnato, si leva dall'involto; e se gliene sostituisce un altro. Si replica il levare il foglio di carta bagnato e sostit-

stuzione di un altro asciutto, nè mai si dovrà esporre l'involto nè alla stufa, nè in luogo riscaldato al di là della temperatura dell'atmosfera ordinaria della stagione.

Si arriva in tal modo a procurare il totale essiccamento al chermes fino a renderlo polverizzabile, nel quale stato si ripone in vaso di vetro da essere conservato chiuso.

Le proposte proporzioni di materiali da essere impiegati alla formazione del chermes con ripartite e successive operazioni, se non sono della esattezza precisa, sono però le prossime risultanti da replicati sperimenti. Le dosi dell'acqua sono ad arbitrio dell'operatore. Sembrerà a primo aspetto soverchia la quantità del solfuro di antimonio perchè di esso ne resta una gran parte indisciolto, ma interessa, per avere la maggior quantità del sale quadruplo idro-solfuro antimoniato alcalino carbonato, che nella prima decozione in cui manca l'acido carbonico non vi rimanga alcali nudo, ma che sia totalmente l'alcali saturato dal solfuro d'antimonio fino a non poterne più sciogliere, altrimenti la porzione di alcali nudo scioglie il chermes minerale che in seguito è precipitato dall'acido carbonico. Per assicurare questa saturazione giova il perdere una porzione di solfuro d'antimonio, essendo ancora di poco costo.

Ho fatto riflettere che l'autore del trattato di chimica e di farmacia intitolato *I segreti della chimica scoperti*, dopo aver proposto un metodo di fare il chermes minerale con profitto, non fa lavatura del chermes ottenuto, nè lo espone ad un calore promosso artificialmente, ma lo fa asciugare mediante prosciugamento spontaneo steso sopra una

pietra calcare. Non bastantemente conosciute nei tempi di questo scrittore le teorie di chimica, i suoi insegnamenti sono i risultati della di lui esperienza, i quali hanno potuto non essere da esso dimostrati teoricamente; su di questi al presente si possono fare delle congetture. Si è osservato che la precipitazione del residuo di idrosolfuro alcalino d'antimonio, che rimane in soluzione nel liquore, nel quale si è spontaneamente precipitato il chermes minerale, e che da altri chimici impropriamente si voleva fatta per mezzo o dell'acido solforico allungato con acqua, o con aceto distillato, esso la vuole eseguita esclusivamente dall'acido muriatico. Si sa in presente che non essendo questo acido formato dall'ossigeno, come lo sono gli altri usati, ma bensì dall'idrogeno, si uniforma esso in parte a quello che nel chermes sta unito al protossido d'antimonio, cioè all'acido idrotionico composto anch'esso dall'idrogeno che ha acidificato lo zolfo, nella maniera che l'idrogeno nell'acido muriatico acidifica la muria. Per questa uniformità di principio acidificante che si trova nei due acidi, idrotionico e muriatico, il solfo dorato precipitato dall'acido muriatico risulta maggiormente colorito, e forse meno emetico di quelli precipitati da un acido composto dall'ossigeno.

Manifesta parimente in oggi si vede la cagione per la quale detto chimico anonimo non ordina di lavare, nè insegna di esporre ad un maggior calore del naturale il chermes minerale per l'essiccamento di esso.

Uno dei pregi che deve avere il vero chermes minerale è quello di essere colorito di un rosso bruno. Questo colore lo diversifica dai solfi dorati d'antimonio che sono di un rosso chiaro.

Compare, nel primo formarsi del chermes minerale, in forma di una polvere sospesa nel liquore in cui si genera, di un bel colore paonazzo, il quale alcune volte si diminuisce nell'atto del prosciugamento, ed arriva fino a coprirsi la massa di esso di punte biancastre quando l'essiccamento è promosso dal calore, per cui risulta poi in totalità di colore pallido quando si fa di esso una sol polvere.

Ritenuta al chermes minerale ed ai solfi dorati la qualità salina, perchè composti di due acidi, e due basi, del protossido cioè d'antimonio, e di un alcali, combinati agli acidi idrotionico che li colorisce più o meno in rosso, e dell'altro acido, che loro ha data la proprietà di essere un sale poco solubile, quando che prima di questa unione secondaria, allorchè il solo acido idrotionico era unito all'alcali ed al protossido, era solubile in tutte le proporzioni di acqua, alla compiuta sua esistenza gli si compete lo stato che è essenziale ancora agli altri sali.

Alla formazione di un sale che abbia la sua particolare forma, la quale gli dà il proprio carattere esteriore, è necessaria l'unione allo stesso di una data quantità di acqua, che si chiama *acqua di cristallizzazione*.

Proust dice che quest'acqua, la quale è essenziale alla natura compiuta de' sali, è egualmente essenziale alla natura particolare di alcune sostanze formate con ossidi metallici, allorchè questi sono precipitati da una soluzione che di essi fu fatta da un acido, nel quale precipitato questa porzione di acqua è una parte costituente necessaria per la loro forma e colore. Per questa in-

dispensabile unione ai fatti corpi o sostanze in detto stato le chiama *idrati*.

Se a tali sostanze è tolta quest'acqua, cambiano essi di figura, e restano soltanto ossidi metallici, in quella stessa maniera che i sali con l'acqua di cristallizzazione hanno cadauno la loro particolar forma, ed in vece diventano una materia salina informe quando ai sali manca questa parte loro costituente.

Thomson adottando il sentimento di Proust ritiene l'esistenza degli idrati alcalini, terrei e metallici (1).

Idrati alcalini e terrei sono quegli alcali e quelle terre i quali messi nell'acqua vi cagionano in essa del freddo, mentre le stesse sostanze allorchè sono polverose e prive di ciò che loro dà la qualità d'idrato salino, essendo messe nell'acqua producono del calore.

Quelli che maggiormente sono stati osservati finora fra gli idrati metallici sono quelli di rame e di ferro.

Quando in una soluzione di rame fatta per mezzo dell'acido di nitro, con altra soluzione di potassa pura si precipita l'ossido di rame, la polvere che cade nel fondo delle due soluzioni state mescolate è di colore turchino.

Separata questa polvere e lavata, spontaneamente si unisce in un corpo concreto che forma una massa fragile, e come vetrosa.

Se si mette questa massa in una storta, e si espone ad una distillazione, sortono 25 parti di

(1) Thomson. *Système* tom. II. p. 469.

acqua, restando nella storta 75 di ossido nero per ogni 100 parti della detta materia vetrosa.

Disciogliendo del ferro in una mistura di acido solforico, e di bastante acqua, indi si fa precipitazione dell'ossido di ferro nella maniera come sopra, con la potassa pura compare il precipitato in forma di una polvere verde. Essendo in questo stato ancora l'ossido di ferro è un idrato. Questi idrati però perdono con facilità la loro acqua, e cangiano allora di colore. Altri idrati metallici però la ritengono tenacemente. Thomson conclude, parlando degli idrati metallici (1), *la più parte degli idrati metallici sono ragguardevoli per la vivezza del loro colore.*

Premesse queste osservazioni, sotto qualunque aspetto sia riguardato il chermes minerale, sia esso come un sale quadruplo, o come un semplice protossido d'antimonio idrosolfurato, sempre alla conservazione del suo colore sarà necessaria l'unione allo stesso dell'acqua costituente una delle sue parti che sono essenziali allo stesso; se in qualità di sale nello stato di acqua di cristallizzazione, se come un precipitato metallico colorito quella che lo costituisce idrato.

La perdita di quest'acqua prodotta da un calore artificiale maggiore del naturale che sia stato applicato al chermes tuttora in pasta, sarà sempre cagione della mutazione del suo colore passando da quello chermisino al pallido, e fino al bianco nella superficie della massa. Cessa con facilità in questo precipitato rosso di antimonio la natura di idrato

(1) Pag. 472.

quando dal calore viene obbligata alla evaporazione la di lui acqua costituente, come succede con gli idrati di rame e di ferro che, perdendo, come fa osservare *Thomson*, la loro acqua, perdono insieme il loro colore, bleu quello di rame, e verde quello di ferro.

Se poi si considera il *chermes minerale* come un sale composto, alla costante unione delle sue parti nelle giuste proporzioni che lo costituiscono di un bel rosso *chermesino* carico, è necessaria la conservazione di quell'acqua di cristallizzazione (1) mediante la quale non rimanghino le altre parti costituenti la natura salina a soffrire delle mutazioni dell'aria alla quale resta il *chermes minerale* esposto.

Uno dei due acidi che compongono il *chermes*, è l'idrogeno solforato; esso è che colorisce il protossido d'antimonio: senza di lui il protossido è bianco. Nello stato di colore bianco si trova quando è il componente del tartrato antimoniato; ma se in una soluzione di questo tartrato si introduce l'idrogeno solforato, diventa colore d'arancio, e si forma il solfo dorato.

Quando per lo contrario al protossido d'antimonio già unito all'idrogeno solforato, formante il *chermes minerale* in uno stato d'idrato salino, gli è per una evaporazione promossa dal calore tolta tutta l'acqua che gli dà questo stato; l'idrogeno solforato diventando in contatto immediato dell'ossigeno dell'aria comune si decompone; l'idrogeno si uni-

(1) Necessaria è nel solfato di rame l'acqua di cristallizzazione acciò sia di un bel colore turchino, e per quello di ferro affinché sia verde.

sce con esso; e nasce un vapore acquoso (r), che dallo stesso calore è disperso; ma a poco a poco mancando l'idrogeno solforato al protossido d'antimonio, esso perde il colore rosso, diventa pallido, ed arriva fino a coprirsi di punte scolorite e bianche. Finchè l'idrogeno solforato è unito al protossido d'antimonio, ed all'acqua di cristallizzazione come sale, ed a quella che forma idrato il protossido, esso è un corpo permanente nella sua unione di parti costituenti, non gli mancando l'acqua necessaria alla sua esistenza; ma se questa manca per cagione di una evaporazione eccitata dal calore, le altre parti sono nell'attitudine di procurarsela ancora con comporta di nuovo.

Gli effetti del calore sopra l'idrogeno solforato allorchè si trova già combinato al protossido d'antimonio, sono diversi secondo è diverso lo stato in cui esiste questa combinazione.

Quando essa è in contatto dell'acqua, stando nel fluido in cui si fanno bollire i materiali con cui si fa il chermes minerale, l'unione è permanente, nè il calore la decompone. Permanente è pure quando il chermes minerale essendo in pasta esiste in esso l'acqua, che come sale è quella di cristallizzazione, ed in qualità di precipitato metallico lo costituisce un idrato; ma evaporata che sia quest'acqua, il calore continuato su di esso converte l'idrogeno

(1) Il solfuro di potassa non cagiona alcun cangiamento nell'aria, ma quando in esso si è formato l'idrogeno solforato, assorbe il di lei ossigeno. Se in vaso chiuso si mette dell'idrogeno solforato con una data quantità di aria, esso la spoglia del suo ossigeno, e non resta che del gas azoto; l'ossigeno e l'idrogeno si convertono in acqua. Si veda Thomson tom. II. p. 356.

solforato in gas; ridotto in questo stato facilmente abbandona l'ossido metallico, e si spande per l'aria, si decompone in essa perchè l'idrogeno componente si unisce all'ossigeno dell'aria, diventano essi vapore acquoso, che lo stesso calore disperde, ed il protossido d'antimonio di mano in mano che perde d'idrogeno solforato, perde ancora di colore.

Mediante il prosciugamento che si fa del chermes minerale ridotto in massa col solo involgerlo replicatamente nella carta sugante, la quale nè gli toglie l'acqua di cristallizzazione come sale, nè quella che lo costituisce idrato metallico, sono mantenute e conservate in esso tutte le proprietà necessarie alla conservazione del suo colore fino a renderlo meno sottoposto a perderlo ancora essendo esposto alla luce. Ho lasciato al contatto libero dell'aria ed alla luce, non però dei raggi del sole, del chermes non deacquificato, e l'ho trovato permanente nel suo colore.

Alla formazione del chermes minerale che sia nella maggiore sua perfezione, è necessario che l'alcali da essere usato alla di lui composizione non abbia mescolanza di sali neutri estranei al carbonato alcalino. Si è già osservato che valgono ancora gli altri sali alla formazione dei solfi dorati, e si sa che le diverse spezie delle potasse del commercio contengono chi più, chi meno, di questi sali estranei, e che la soda del commercio, oltre del carbonato, sempre ha mescolato del muriato di soda.

Per imitare esattamente l'alcali vegetale di potassa sotto-carbonato da essere adoperato in vece di quello tratto dalla decomposizione del nitrato di potassa fatta, o per mezzo della combustione del

carbone, o del tartaro abbruciato con detto nitrato; ho proposto quello cavato direttamente dal solo tartaro bruciato officinalmente, o quello del commercio chiamato *ceneri clavellate*, e volgarmente *allume di feccia*.

Dal tartaro abbruciato e dalle ceneri suddette si fa lissio, dal quale mediante evaporazione alla sufficiente condensazione si estraggono dei cristalli di carbonato di potassa. Questi, separati dal fluido rimasto, e dalla acqua madre, si fanno asciugare per conservarli poi in vetro chiuso destinati alla precipitazione del chermes minerale da essere fatta dalla soluzione del solfuro d'antimonio nell'alcali puro caustico.

Ciò che resta di salino dalla prima cristallizzazione suddetta nell'acqua madre, si riduce a potassa pura mediante la calce nella maniera consueta per fare quel liquore col quale si fa la soluzione del solfuro d'antimonio, come già è stata descritta.

FINE.

